

# プラズマイオンと紫外光線のシナジー効果による ワイドギャップ半導体エッチングダメージの振舞い

川上 烈生\*

## Etch Damage Characteristics of Wide Gap Semiconductors due to Synergy Effect of Plasma Ions and UV Lights

by  
Retsuo KAWAKAMI

### Abstract

Damage characteristics of wide gap semiconductors (n-GaN and TiO<sub>2</sub>) etched or exposed by low temperature plasmas have been studied. Morphologies of n-GaN surfaces etched by CCP He plasmas seem to be similar to that of the as-grown, regardless of gas pressure and etch time, while morphologies of TiO<sub>2</sub> surfaces etched at high gas pressure (7~13 Pa) become rough when the etch time lengthens. This difference between the two semiconductors would be explained by synergy effect of He plasmas ions and UV lights (which corresponds to TiO<sub>2</sub> band gap energy) emitted. In contrast, DBD air plasma at 1 kPa and JET He plasma do not cause damage to TiO<sub>2</sub>: photo-catalytic properties (hydrophilicities) of TiO<sub>2</sub> are more enhanced by these two plasmas.

**Key words:** Wide gap semiconductor, Plasma ions, UV lights, Synergy effect, CCP, DBD, JET

### 1. まえがき

昨今、過酷環境下での光・電子デバイス材として、熱的に安定であることから GaN (band gap energy 3.4 eV) が注目され、精力的に研究が行われている<sup>1-4)</sup>。GaN は Si とは異なり、二元素系化合物であることや転位密度 ( $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) が高いため<sup>5)</sup>、デバイス性能向上のためには、低温プラズマによるエッチングダメージの低減が有効であることが認識されている<sup>6)</sup>。

一方、昨今、環境浄化材料として、無機材料である薄膜系 TiO<sub>2</sub> 光触媒 (band gap energy 3.2 eV) が期待されている<sup>7,8)</sup>。これは TiO<sub>2</sub> が無毒で化学的に安定であるからである。薄膜系 TiO<sub>2</sub> の成膜方法として、大面積化の観点から、マグネトロンスパッタリング法が最有力候補であるが、プラズマを利用するため、その誘因ダメージが問題となっている。また、高い比誘電率を持ち熱的に安定であることから、MOS ゲート誘電体材料としても期待される<sup>9,10)</sup>。しか

しながら、二元素系化合物でもあることから、GaN と同様にプラズマダメージが問題視されている。

このような背景の下で、著者の最近の研究により、これらワイドギャップ半導体 (GaN と TiO<sub>2</sub>) のプラズマダメージについて、次のような知見が明らかになった。ガス圧 1.3 Pa で生成された Ar プラズマは、照射時間に依存することなく GaN 表面モフォロジーを変化させないが、7~13 Pa での Ar プラズマは、照射時間に依存し GaN 表面モフォロジーを著しく変化させる<sup>11)</sup>。つまり、表面欠陥 (pits) が形成される。この結果は、主原因はプラズマで生成されるラジカルではないことを示唆する。TiO<sub>2</sub> 薄膜においても、同様な Ar プラズマ条件下で、as-grown とは異なる表面モフォロジーを示す<sup>12)</sup>。しかしながら、これら表面欠陥の形成メカニズムについては十分にわかっていない。

著者は、Ar プラズマの分光特性やプラズマ表面相互作用モデリングの計算結果等を分析することにより、プラズマイオンと紫外線の相乗効果 (シナジー効果) がその主原因ではないかと考える<sup>13)</sup>。つまり、照射時間が経過するにつれ、プラズマから放出される紫外線 (バンドギャップエネルギー程度) により二元素間の結合が弱められ、プラズマイオンが衝撃することによりダメージが進行し、表面モフォロジーの変化に結びついたのでないかと考える。

\*徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部  
Institute of Socio-Techno Science Technology,  
The University of Tokushima  
連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1

この根拠は、表面欠陥が形成されるガス圧 7~13 Pa では、ArII に起因する紫外線（バンドギャップエネルギー程度）が放出されていることやエッチング深さが計算値と比べ極端に高いという事実に基づいている。しかしながら、このような観点からの研究報告がなく、著者が提唱する相乗効果の信憑性・有効性を明らかにする必要がある。

そこで、本研究は、著者が提案する“プラズマイオンと紫外線（バンドギャップエネルギー程度）との相乗効果”の観点から、低温プラズマにより誘因されるワイドギャップ半導体（GaN, TiO<sub>2</sub>）ダメージの振舞いを明らかにする。特に、容量結合性プラズマ（CCP プラズマ）だけでなく、大気圧下でも低温プラズマを生み出す誘電体バリアプラズマ（DBD プラズマ）や JET プラズマによるワイドギャップ半導体ダメージの特徴も明らかにする。CCP プラズマでは、He プラズマによる GaN と TiO<sub>2</sub> ダメージの特徴を明らかにする。DBD プラズマでは、エアプラズマによる TiO<sub>2</sub> ダメージを明らかにする。JET プラズマでは、He プラズマによる TiO<sub>2</sub> ダメージを明らかにする。

## 2. 実験とモデリング

著者らが開発したプラズマ装置（CPA, APOLLO, VENUS）とプラズマ表面相互作用モデリング（PIS）を利用する<sup>11,14</sup>。以下に、これら開発したプラズマ装置やモデリングの特徴、そして実験および計算方法を述べる。なお、用いた GaN 試料は、MOCVD 法によりサファイア(0001)基板上に成長した Si ドープ GaN (n-GaN) 薄膜（日亜化学製、膜厚 2 μm, Si 濃度  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , Ga 面）である。TiO<sub>2</sub> 試料は、DC 対向ターゲットマグネトロンスパッタリング法<sup>15</sup>によりガラス（Corning 1737）基板上に成長した TiO<sub>2</sub> 薄膜〔膜厚 0.6 μm, XRD アナターゼ(101)〕である。

### 2.1 実験

—CCP プラズマ— 開発された CCP プラズマ装置 CPA<sup>11</sup>を用いて He プラズマを生成させ（15 mL/min）、ガス圧と照射時間を変化させて実験を行う。CPA の特徴は、非対称放電電極構造を持つため（カソード電極面積  $S_K = 80 \text{ cm}^2$ , アノード電極面積  $S_A = 1217 \text{ cm}^2$ , 電極間隔 4 cm）、カソード電極に現れる自己バイアス電圧  $V_{DC}$  が  $V_{DC} = -V_{RF}$  であるということである<sup>16</sup>。この特徴は、ガス圧（1.3~13 Pa）およびプラズマ種を変化させても変わらない。アノード電極は電氣的に接地され、試料が置かれるカソード電極は、実質的に RF 電源（13.56 MHz,  $V_{RF} = 200 \text{ V}$ , 最大電力 500 W）と自己バイアス電圧  $V_{DC}$  に接続される。

試料のダメージ評価として、SEM（JEOL JSM-6390）により表面形状、触針式表面形状測定器（Dektak 3030）によりエッチング深さ、XPS（Shimadzu ESCA-1000）により表面組成比を分析する。

—DBD プラズマ— 開発された DBD プラズマ装置 APOLLO<sup>14</sup>を用いてエアプラズマを生成させ（15 mL/min）、ガス圧（10~40 kPa）と照射時間を変化させて実験を行う。APOLLO の特徴は、誘電体バリアを容易に交換できることである。試料が置かれる電極（直径 40 mm）は電氣的に接地され、残りの電極（直径 40 mm）は LF 電源（25 kHz, 最大電圧 7 kV, 最大電力 300 W）が接続され、誘電体バリア（直径 50 mm 厚さ 1 mm の PTFE）で覆われている。

両電極間距離は 2 mm である。

試料のダメージ評価としては、Drop Master（Kyowa Interface Science CA-V200）によりブラックライト照射ありなしでの 2 μL 液滴のコンタクトアングルで評価する。試料表面の物理・化学的分析は、SEM, XPS, XRD（Rigaku RINT-2200/PC）を用いて行う。

—JET プラズマ— 本プロジェクト研究費で開発した JET プラズマ装置 VENUS を用いて He プラズマを生成させ（1 L/min, 140 kPa）、雰囲気ガス圧（10~100 kPa）と照射時間を変化させて実験を行う。VENUS の特徴は、雰囲気ガス圧を制御できることである。PTFE チューブ（外径 6 mm, 内径 4mm）を通して He ガスが流され、チューブ先端から 10 mm 離れたチューブ外側に駆動筒状電極（長さ 30 mm）、50 mm 離れたチューブ外側にアース筒状電極（長さ 30 mm）が置かれ、JET He プラズマが生成される。筒状電極間の距離は 10 mm である。駆動電源は、10 kHz バイポーラパルス（周期 10 μsec, 最大電圧 10 kV, 最大電力 300 W）である。試料は、チューブ先端から 2 mm はなれた試料台（SUS316, アース接地）に置かれる。試料のダメージ評価は、DBD プラズマ照射の場合と同じである。

### 2.2 モデリング

PIC/MCS<sup>17</sup>と BCA/MCS<sup>18</sup>を基に開発された、プラズマ表面相互作用を模擬する PIS モデリング<sup>11</sup>を利用する。PIS の特徴は、低温プラズマを自己無撞着（self-consistent）に分析することだけでなく、プラズマイオンによるワイドギャップ半導体のエッチング現象を分析できることである。つまり、このモデリングにより、衝撃するプラズマイオンのエネルギーやフラックスだけでなく、その衝撃によるワイドギャップ半導体表面の組成比変化やエッチング深さに関する知見を得ることができる。

低温プラズマのモデリングでは、数十万個程度のプラズマ擬似粒子（電子とイオン）が外部電界と自己電界（ポアソン方程式に従うプラズマ密度分布から生成される電界）により動くよう仮定される。数学的には、電子とイオンについて、数十万個のニュートン運動方程式とポアソン方程式の連立方程式を解くことになる。

また、モンテカルロ法により、電子とガス粒子との弾性散乱・反応現象（励起、電離反応等）も低温プラズマモデリングでは仮定される。これらの散乱・反応が生じるかどうかは、散乱・反応確率である各々の散乱・反応断面積<sup>19</sup>を基に乱数で決まる。散乱が生じた場合は、二体散乱理論により、電子の散乱方向と損失エネルギーが決まり、電離反応が生じた場合はプラズマ密度（電子とイオンの数）が増え、励起反応が生じた場合は、電子のエネルギーが減少するようモデリングされる。低温プラズマ中のイオンについては、弾性散乱と荷電交換反応<sup>20</sup>が仮定される。

エッチングモデリングでは、ワイドギャップ半導体表面へ衝撃するプラズマイオン（擬似粒子）は、モンテカルロ法に基づき、半導体中の原子や電子による弾性・非弾性散乱<sup>18</sup>を繰り返し、エネルギーを失うよう仮定される。また、プラズマイオンから原子へ移行したエネルギーが結合エネルギーよりも高い場合は、固体中の原子も動くようモデリングされる。動く固体中原子が半導体表面に達し、表

面結合エネルギーより高い場合は半導体表面から放出される（物理的効果）。

### 3. 結果と考察

CCP, DBD, JET プラズマに照射されたワイドギャップ半導体ダメージの各々の特徴を以下に述べる。なお, DBD と JET プラズマについては, 興味深いことに, 親水性評価において, ダメージというよりはプラズマ照射効果が現れる。

#### 3.1 CCP プラズマ

CCP プラズマ装置を利用して生成された He プラズマの特徴は, Ar プラズマとは基本的に異なる (Fig. 1)。試料へ衝撃する  $\text{He}^+$  プラズマイオンのエネルギーは, ガス圧の増加に伴い減少する。これはガス粒子密度の増加により荷電交換反応が高まるためである<sup>21)</sup>。この減少傾向は  $\text{Ar}^+$  の衝撃エネルギーの傾向と一致する。この一致は, カソード電極に現れる自己バイアス電圧がプラズマに依存することなく  $-200\text{ V}$  と一定であるからである。対照的に,  $\text{He}^+$  の衝撃フラックスは, 電離反応が高まるため, ガス圧の増加と共に増加する。しかしながら, その値は  $\text{Ar}^+$  と比べて小さい。これは, フラックス  $\Gamma_i$  はプラズマ密度  $n_i$  と比例関係が成り立ち ( $\Gamma_i \sim n_i$ ), He 電離電圧 ( $24.58\text{ eV}$ ) が Ar 電離電圧 ( $15.75\text{ eV}$ ) に比べて高いためであると考えられる。

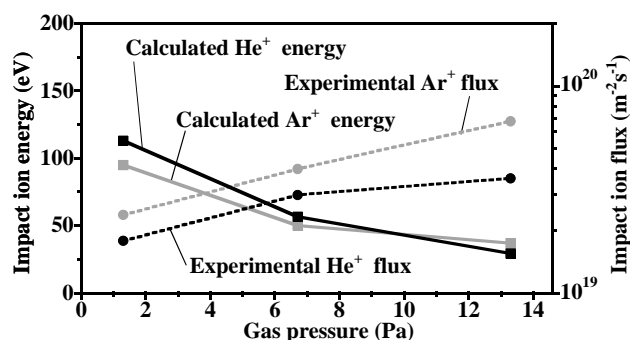


Fig. 1. Energies and fluxes of  $\text{He}^+$  and  $\text{Ar}^+$  plasma ions impinging on the cathode (specimens) as a function of gas pressure.

He プラズマから放出される紫外線の分光特性は, ガス圧に依存することなく変化がない (Fig. 2)。ガス圧  $1.3\text{ Pa}$  で生成されたプラズマから微弱な強度であるが  $388\text{ nm}$  の紫外線が放出される (ピーク波長  $388\text{ nm}$ )。参考文献<sup>22)</sup>によると, このピーク波長は HeI によるものである。このことは, 励起された He 原子が多くプラズマ中に存在し,  $\text{He}^+$  が比較的少ないことを示唆する。ガス圧を  $13\text{ Pa}$  へ増加させても, このような分光特性は変わらず, ただ強度が増加するだけである。

Fig. 3 はガス圧を変化させて  $200$  分間照射した後の n-GaN 表面モフォロジーを示す。He プラズマで照射された n-GaN は Ar プラズマとは明らかに異なる表面モフォロジーを示す。He ガス圧  $1.3\text{ Pa}$  で照射時間を長くしても, 表面モフォロジーは as-grown と変化がない [Fig. 3(a)]。しかしながら,  $1.3\text{ Pa}$  の N/Ga 比は十分に変化する [Fig. 4(a)]。照射時間が長くなると, PIS モデリングにより計算された N/Ga 比は急激に減少する。特に照射時間  $200$  分で

は  $\text{N/Ga} = 0.2$  となる。このことは,  $\text{He}^+$  プラズマイオンにより GaN 表面から N が選択的に放出されることを示唆する。すなわち, 照射された GaN 表面は Ga-rich であることを示唆する。一方, XPS により得られた N/Ga 比は, 短い照射時間内では, 計算値と同様な傾向で減少する。しかしながら, 照射時間が長くなると, N の選択的な放出に変わりはないが, 実験値の N/Ga 比は増加傾向へ転じる。つまり, 照射時間が長くなると, N/Ga 比は実験値と計算値が一致しなくなる。この不一致から, Ga 融点は室温程度であることから, Ga が熱的に放出されたこと (Ga の昇華あるいは熱脱離) を示唆する。

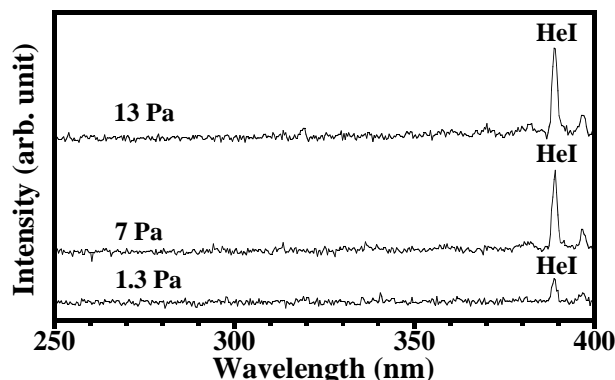


Fig. 2. Spectra of UV lights emitted from He plasmas.

Ar の  $1.3\text{ Pa}$  では, He と同様に, 照射時間に関わらず表面モフォロジーは as-grown と同じ傾向を示す [Fig. 3(b)]。  $1.3\text{ Pa}$  Ar の N/Ga 比は照射時間の増加と共に減少するが, 照射時間の短い場合 ( $5\text{ min}$ ) を除いて, 計算値と実験値はよく一致する。この一致から, He と同様な N の選択的な放出を示唆するが, He とは異なり Ar では物理的な効果が支配的であることがわかる。短い照射時間での計算値と実験値の不一致は, PIS モデリングの仮定 (GaN 結晶ではなく非結晶を仮定) に起因すると考える。

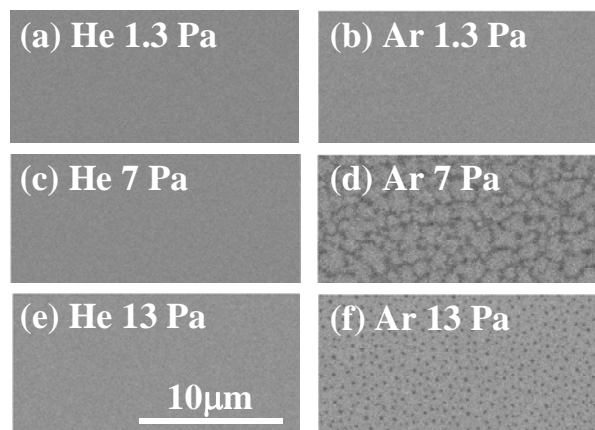


Fig. 3. SEM images of n-GaN etched by He and Ar plasmas.

ガス圧が高くなっても ( $7\sim 13\text{ Pa}$ ), He による表面モフォロジーは, 照射時間に関わらず as-grown と同じ状態を示す [Figs. 3(c) and 3(e)]. He の N/Ga 比についても,  $1.3\text{ Pa}$  と同様な傾向を示す [Figs. 4(c) and 4(e)]. つまり, He で照射された n-GaN 表面は, ガス圧と照射時間に関わらず,

N の選択的な放出が生じ、表面モフォロジーは変化しないことが理解できる。

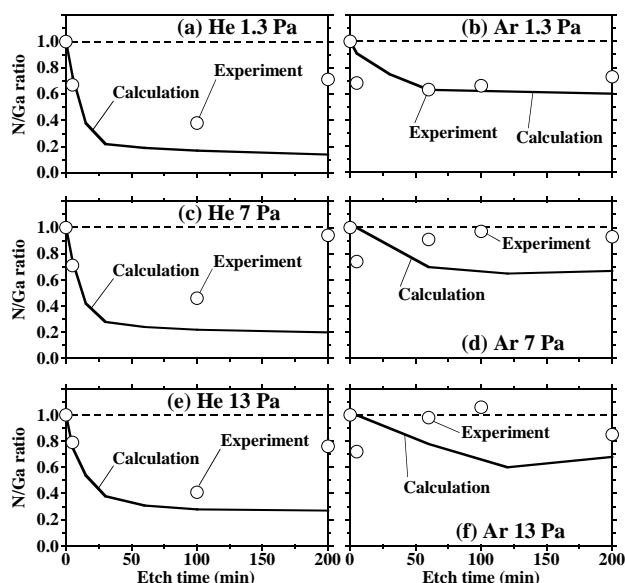


Fig. 4. N/Ga ratios of n-GaN surfaces etched by He and Ar plasmas.

対照的に、ガス圧が高くなると、Ar の場合には表面モフォロジーが劇的に変化する。照射時間が短いときは、as-grown と同じ表面状態を示すが、照射時間が長くなると Fig. 3(d)や Fig. 3(f)のような表面モフォロジーとなる。つまり、冒頭で述べた GaN 表面欠陥が形成される。この表面欠陥の形成と相関性があるように、実験的に得られた N/Ga 比も Fig. 4(d)や Fig. 4(f)に見られるように、照射時間が長くなると劇的な変化が現れる。照射時間が短いとき、実験値の N/Ga 比は減少するが、照射時間が長くなると N/Ga $\sim$ 1 へ増加し変化しなくなる。この実験値の結果は、計算値により再現されなく、N と Ga がほぼ一対一で表面から放出されることを示唆する。従って、実験値と計算値の比較から、何らかの化学的な効果が寄与している可能性が考えられ、冒頭で述べたプラズマイオンと紫外線のシナジー効果により説明できるのではないかと考える。

他方、He-exposed GaN とは異なり、He プラズマに照射された TiO<sub>2</sub> 表面モフォロジーは、Fig. 5 のように劇的に変化する。特に、Ar プラズマ照射された n-GaN と同じように、ガス圧と照射時間に依存して変化する。1.3 Pa の場合、短時間 (5 min) 照射された TiO<sub>2</sub> 表面は as-grown [Fig. 5(g)] と変化がないが、照射時間が長くなると、より滑らかな表面状態を示す [Figs. 5(a) and 5(b)]. TiO<sub>2</sub> の表面粗さ (RMS surface roughness) は、7 nm から 1 nm へと小さく変化する。しかしながら、XPS による表面組成比分析によると、O が選択的に TiO<sub>2</sub> 表面から放出されている。このことは、光電子をトラップする酸素空孔<sup>23)</sup>が形成されていることを示唆する。また、この O の選択的放出現象は PIS モデリングでも再現されることから、He 1.3 Pa では物理的な効果が支配的であることがわかる。ガス圧が高くなると (7~13 Pa)、短時間照射では as-grown [Fig. 5(g)] と変化がないが、照射時間が長くなると、表面モフォロジーが劇的に変化する [Figs. 5(c), 5(d), 5(e) and 5(f)]. TiO<sub>2</sub> 組成比は、as-grown とほとんど変化がない。

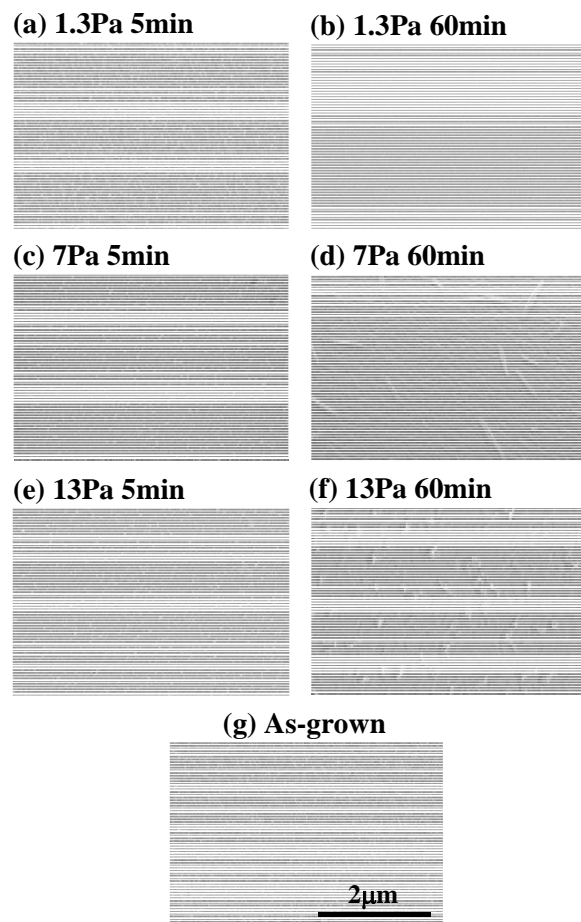


Fig. 5. SEM images of TiO<sub>2</sub> surfaces etched by He plasmas.

このように、同じ He プラズマにも関わらず、n-GaN と TiO<sub>2</sub> では表面モフォロジーが異なる。この違いは、粒子的ダメージ論では説明が困難であるが、提唱するシナジー効果から説明ができるのではないかと考える。つまり、バンドギャップエネルギーの違いが影響しているのではないかと考える。He プラズマから放出される HeI (388 nm  $\sim$  3.2 eV) が、TiO<sub>2</sub> のバンドギャップエネルギー (3.2 eV) に相当するため、照射時間の増加と共に、Ti-O 結合が弱められ、その結果として、表面モフォロジーが変化したのではないかと考える。GaN の場合は、バンドギャップエネルギー (3.4 eV) が HeI (3.2 eV) よりも高いため Ga-N 結合が弱められることなく、表面モフォロジーが変化しなかったと考える。

### 3.2 DBD プラズマ

ガス圧に依存しエアプラズマ挙動が著しく異なる。視覚的に 10 kPa では glow-like 放電プラズマ (空間的に一様に分布するプラズマが生成される) を、これからガス圧が高くなると streamer 放電プラズマ挙動 (フィラメント状プラズマが多数形成され間欠的に生成される) を示す<sup>24)</sup>。この streamer 放電の傾向は電流波形に反映される。つまり、数多くのフィラメント状パルスが正弦波に重なり現れる。一方、対照的に、DBD プラズマの分光特性は、エアガス圧の依存性はない (Fig. 6)。ガス圧が高くなると放電開始

電圧や電流実効値は増加し、それに伴い  $N_2^*$  2nd positive system band ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) の強度が単に増加するだけである<sup>22)</sup>。この事実は、エアプラズマは本質的に  $N_2$  プラズマとして振舞うことを示唆する。

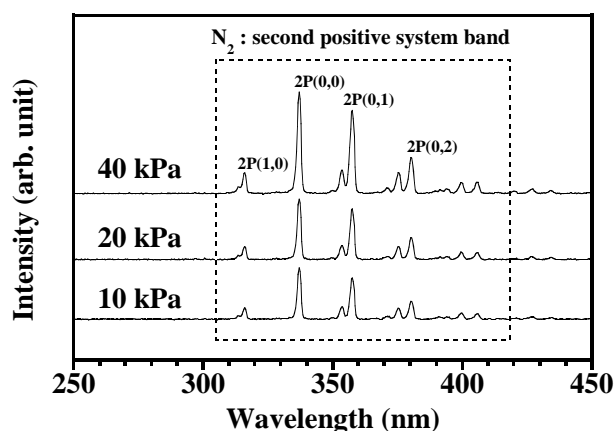


Fig. 6. Spectra of lights emitted from air-DBD plasmas.

エアガス圧 10 kPa において、 $TiO_2$  表面への顕著な DBD エアプラズマトリートメント効果が現れる (Fig. 7). すなわち、ブラックライトの照射がない場合は、10 kPa で照射された  $TiO_2$  表面の親水性が as-grown と同等あるいは劣化するが [Figs. 7(c) and 7(d)], ブラックライト照射がある場合は、as-grown の試料と比較すると、著しく短時間でコンタクト性が高まる [Figs. 7(a) and 7(b)]. これは、XPS 分析結果から、照射時間 5 min では、O-Ti 結合の酸素ではなく、吸着酸素 (absorbed oxygen)<sup>25)</sup> が影響すること (分光高度計による吸収スペクトルは極めて高い) を示唆する [Figs. 8(a) and 8(c)]. 照射時間が長くなると、プラズマ粒子や紫外線の影響を受けて、O-Ti 結合を担う酸素の空孔、いわゆる酸素空孔 ( $V_O$ ) が影響することを示唆する (Fig. 9).

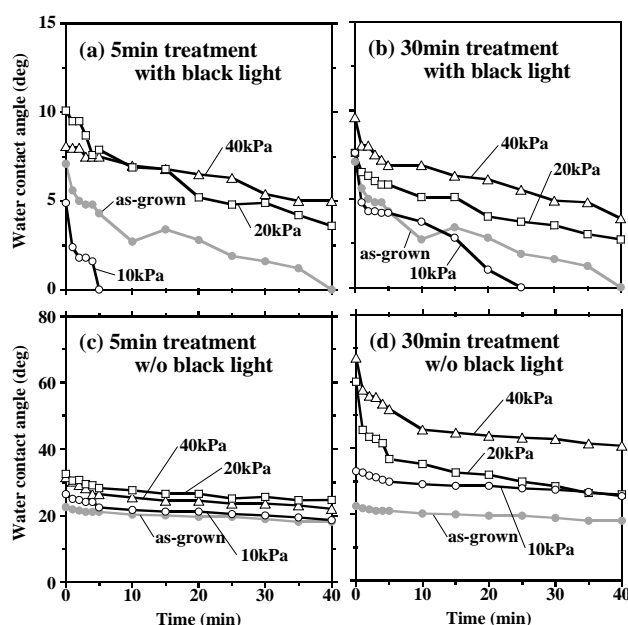


Fig. 7. Water droplet contact angles on air DBD plasma-treated  $TiO_2$  surfaces, as a function of time.

前者の吸着酸素は、例えば、親水性を高める super-oxide anion, peroxide, carboxy-group, hydroxyl-group 等として振舞うことが予見される。後者の酸素空孔  $V_O$  は、photoelectron trapping として振舞うことが予見される<sup>23)</sup>。なお、興味深いことに、エアプラズマ中の窒素 N の寄与はほとんど無いこともわかる (窒素 N は N-Ti-O 結合に寄与しなく 2% 以下の吸着窒素のみである)。

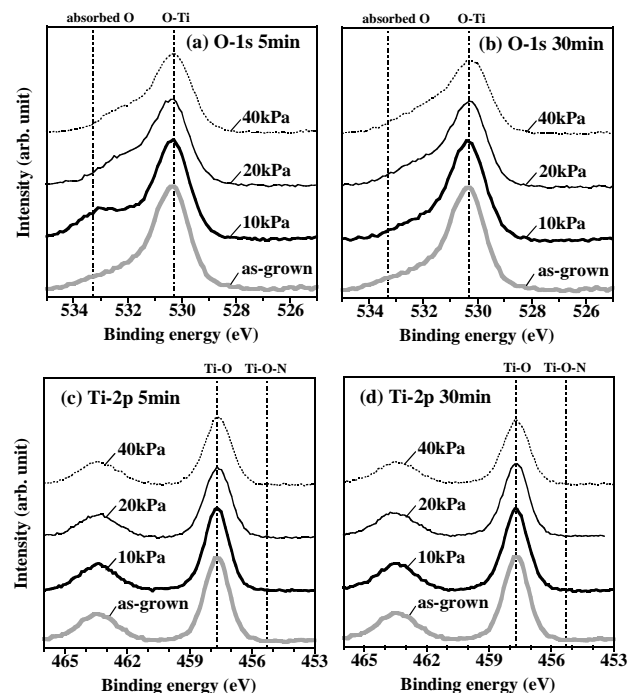


Fig. 8. XPS spectra of O-1s and Ti-2p at  $TiO_2$  surfaces treated by air DBD plasmas.

しかしながら、エアガス圧が高くなると、DBD エアプラズマトリートメント効果は見受けられない。いわゆる DBD プラズマダメージが混入する。すなわち、著しくコンタクト性が悪くなり疎水性を維持したままである。これは、XPS 分析結果によると、特に炭素付着物が影響することを示唆する。この炭素付着物は、DBD エアプラズマより放出されたバリア誘電体の polytetrafluoroethylene (PTFE) である可能性が高く、高いプラズマ反応性が影響していると考えられる。

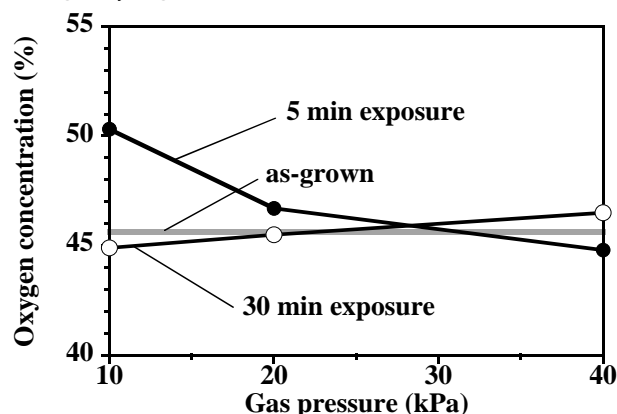


Fig. 9. Atomic O concentrations at  $TiO_2$  surfaces treated by air DBD plasmas, as a function of gas pressure.

なお、SEM と AFM 分析結果は、興味深いことに、十分な DBD エアプラズマトリートメント効果の寄与を示唆しない。照射後の  $\text{TiO}_2$  表面の SEM 像は、いずれのガス圧においても as-grown と変わらない。つまり、CCP プラズマで現れるような表面モフォロジーの変化はない。

### 3.3 JET プラズマ

雰囲気ガス圧が影響して、それぞれの波形そのものには変化がないが、生成される JET He プラズマの放電開始電圧や放電電流が変化する。放電開始電圧は、雰囲気ガス圧の増加に伴って (10 kPa から 100 kPa へ増加させると)、2 kV から 4 kV へ急激に増加する。実効的な放電電流は、1 A から 3 A 近くへ増加する。また、試料側へ流れる実効電流も 1 mA から 5 mA 近くへ増加する。これらの傾向は、パッシェンの法則と相関性がある。

放出される分光特性も、雰囲気ガスの影響を受ける (Fig. 10)。雰囲気ガス 10 kPa では、 $\text{N}_2^*$  second positive system band によるピークが顕著に現れる。これは JET He プラズマと雰囲気ガスの約 80% を占める  $\text{N}_2$  が激しく相互作用 (主にペニング効果) していることを示唆し<sup>26)</sup>、興味深いことに、He プラズマというよりも  $\text{N}_2$  プラズマのように振舞っていることが理解できる。雰囲気ガス 50 kPa では、HeI と  $\text{N}_2^*$  first negative system band, それから OI によるピークも顕著に現れる。更に、雰囲気ガス圧が高くなると (100 kPa)、基本的には 50 kPa の分光特性と変化はないが、OI によるピーク強度が相対的に強くなる。この 50 kPa での傾向は、他の文献データ<sup>27)</sup>ともよく似ている。この原因は He と  $\text{O}_2$  とのペニング効果ではないかと考える。

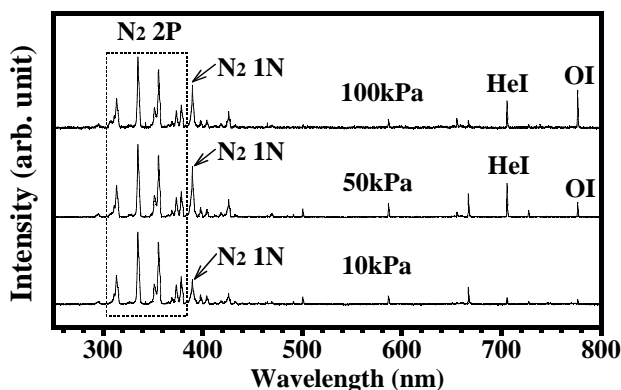


Fig. 10. Spectra of lights emitted from JET He plasmas.

Fig. 11 は親水性特性 (ブラックライトありなしでのコンタクトアングルの時間変化) の結果を示す。ブラックライト照射下での as-grown のコンタクトアングルは、時間と共に減少し、20 分程度で 0 になるが、ブラック照射がない場合には更に時間がかかる。しかしながら、JET He プラズマ照射された  $\text{TiO}_2$  は、as-grown と異なり、劇的な変化を示す。雰囲気ガス圧および照射時間に依存することなく、as-grown の結果に比べ、照射された  $\text{TiO}_2$  は親水性が向上する。しかもブラックライトの ON/OFF に関わらず、親水性が向上する。この事実、JET He プラズマ照射により、光触媒反応が活性化されたことを示唆する。つまり、10 kPa で生成された DBD エアプラズマと同様に、プラズ

マダメージが入らないことがわかる。特に、照射時間が長い場合 (10 min)、その効果が顕著である。

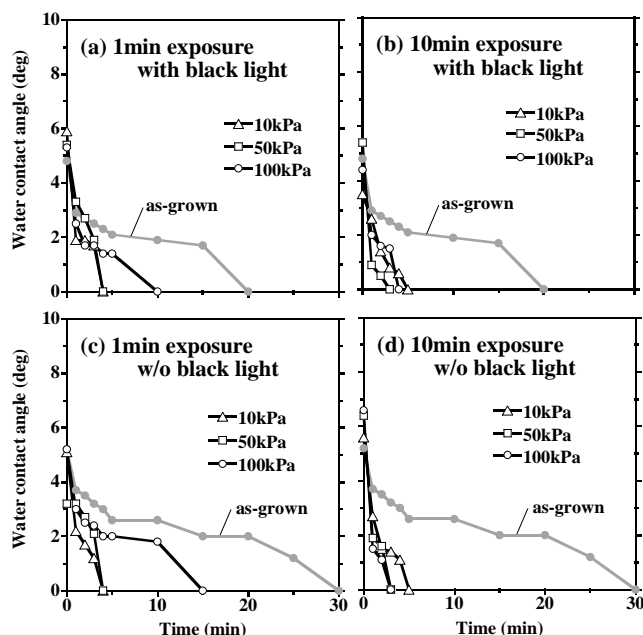


Fig. 11. Water droplet contact angles on JET He plasma-treated  $\text{TiO}_2$  surfaces, as a function of time.

一般的に、表面の親水性は表面粗さにも関係することが知られている<sup>28)</sup>。Fig. 12(a)は、雰囲気ガス圧の変化に対する表面粗さ (RMS surface roughness) の変化を表す。照射時間が 1 分の場合では、雰囲気ガス圧 10~50 kPa の表面粗さは as-grown と比べ変化がない。しかしながら、雰囲気ガス圧 100 kPa では as-grown に比べて減少する。この表面粗さの減少は、雰囲気ガス圧の増加に伴う高い放電開始電圧や放電電流が影響していると考ええる。対照的に、照射時間が長くなると (10 min)、表面粗さはガス圧の増加と共に増加し、as-grown よりも高くなる。この表面粗さの増加原因は、長時間の照射により、プラズマ粒子 (主にラジカル) と紫外線の影響 (erosion and deposition) が高まったためと考える。従って、特に 100 kPa での親水性の向上は、表面粗さが as-grown から変化したことが要因ではないかと考えられる。つまり、表面粗さが高くなると、 $\text{TiO}_2$  の実質的表面積が大きくなり光触媒反応性の向上が期待できるし、逆に表面粗さが小さくなると、 $\text{TiO}_2$  表面が滑らかになるので、水滴が半径方向へ拡散しやすくなり光触媒反応が向上したと考えられる。

また、DBD プラズマでも議論されたように、酸素空孔が影響することも考えられる。Fig. 12(b)は、雰囲気ガスの変化に対する O/Ti 比を表す。雰囲気ガス 10~50 kPa では、照射時間に関わらず、O/Ti 比が as-grown の結果と比べて減少する。従って、この O/Ti 比の減少傾向は、酸素空孔の生成を示唆し、これにより光触媒反応性が向上したと考えられる。雰囲気ガス 100 kPa の照射時間 1 分においては、as-grown に比べて、O/Ti 比は小さいか同程度であるが、照射時間が長くなると (10 min)、O/Ti 比は高くなる。この照射時間の違いは、分光特性で述べられたような OI ピーク強度の増加と相関性があり、雰囲気ガス中の酸素ラジカ

ルが影響していると考えられる。つまり、照射時間の増加に伴い、TiO<sub>2</sub> 表面において酸素が吸着しやすくなったため (super-oxide anion, peroxide, carboxy group, hydroxyl group 等の親水基の形成) と考える。

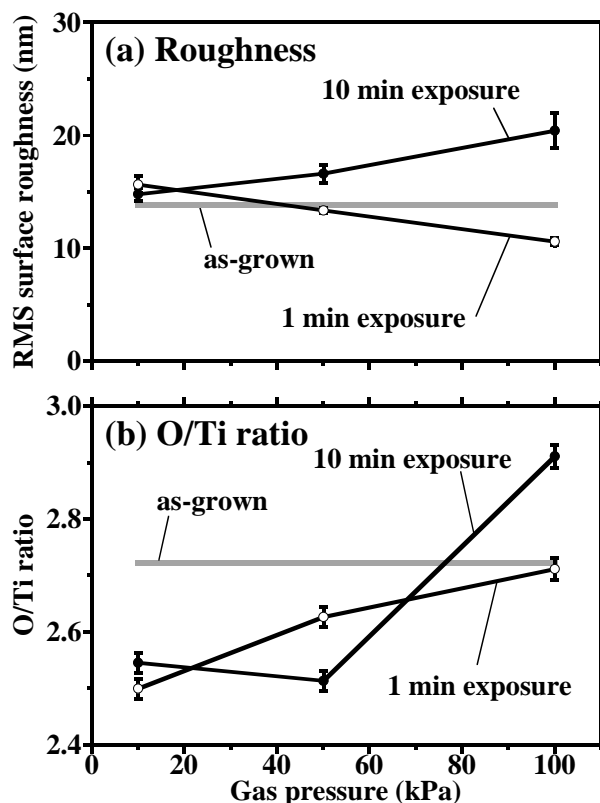


Fig. 12. Surface roughnesses and O/Ti ratios of JET He plasma-treated TiO<sub>2</sub> surfaces, as a function of gas pressure.

#### 4. まとめ

プラズマイオンと紫外光線のシナジー効果に着目し、CCP プラズマよりどのようなエッチングダメージが GaN と TiO<sub>2</sub> に現れるのか、ナノプロセスプラズマとワイドギャップ半導体ダメージの相関性を明らかにしつつあり、次の学術的知見が明らかになった。GaN の He プラズマエッチングでは、物理的ダメージ (N の選択的エッチング) に加えて熱的ダメージ (Ga 昇華) が生じるが表面上は滑らかである。一方、TiO<sub>2</sub> では、高ガス圧 (7~13 Pa) でエッチング時間 (> 60 min) が長くなると、シナジー効果により表面欠陥 (pits) が現れる。DBD エアプラズマエッチングダメージについては、開発した装置 (APOLLO) により、低ガス圧 (10 kPa) において、照射時間に依存することなく、TiO<sub>2</sub> へのダメージが混入せず、逆に興味深いことに、光触媒反応性が向上することを見出した。これは酸素空孔 (oxygen vacancy) と吸着酸素 (adsorbed oxygen) が原因である。JET He プラズマについては装置 (VENUS II) を設計、開発、実験、分析評価し、雰囲気ガス圧 (10~100 kPa) や照射時間 (1~10 min) に依存することなく、しかもブラックライト照射の ON/OFF に関わらず TiO<sub>2</sub> 光触媒反応性が向上することを見出した。

特筆すべき結果として、ワイドギャップ半導体ダメージ

へのプラズマイオンと紫外光線のシナジー効果の振舞いが明白になる一方、DBD エアプラズマの低圧ガス照射や JET He プラズマ照射において、ダメージとして機能が劣化することなく、プラズマ照射効果として TiO<sub>2</sub> の光触媒反応性が向上する知見の創成は学術的に意義が高いと考える。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、兵庫県立大教授 新部正人 博士、中部大学教授 中野由崇 博士、日亜化学取締役 向井孝志 博士に多大なるご協力とご議論を頂き、感謝を申し上げる。また、実験等のご協力を頂いた、徳島大学の富永喜久雄 博士、稲岡 武 氏、武市 敦 氏、小西 将士 氏、森 祐太 氏にも感謝申し上げる。

#### 参考文献

- 1) M. Akazawa, B. Gao, T. Hashizume, M. Hiroki, S. Yamahata, N. Shigekawa: Measurement of Valence-Band Offsets of InAlN/GaN Heterostructures Grown by Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy, *J. Appl. Phys.* **109**, 013703 1-8 (2011).
- 2) H. Tokuda, J. Yamazaki, M. Kuzuhara: High Temperature Electron Transport Properties in AlGaIn/GaN Heterostructures, *J. Appl. Phys.* **108**, 104509 1-5 (2011).
- 3) D. Alquier, F. Cayrel, O. Menard, A.E. Bazin, A. Yvon, E. Collard: Recent Progresses in GaN Power Rectifier, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 01AG08 1-6 (2012).
- 4) D. Zhu, C. McAleese, M. Häberlen, C. Salcianu, T. Thrush, M. Kappers, A. Phillips, P. Lane, M. Kane, D. Wallis, T. Martin, M. Astles, N. Hylton, P. Dawson, C. Humphreys: Efficiency Measurement of GaN-Based Quantum Well and Light-Emitting Diode Structures Grown on Silicon Substrates, *J. Appl. Phys.* **109**, 014502 1-6 (2011).
- 5) J. Park, D. Moon, S. Park, S.H. Park, E. Yoon: Growth of GaN Layer on Patterned Al/Ti Metal Mask by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 025501 1-3 (2012).
- 6) M. Minami, S. Tomiya, K. Ishikawa, R. Matsumoto, S. Chen, M. Fukasawa, F. Uesawa, M. Sekine, M. Hori, T. Tatsumi: Analysis of GaN Damage Induced by Cl<sub>2</sub>/SiCl<sub>4</sub>/Ar Plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 08JE03 1-4 (2011).
- 7) P. Romero-Gómez, V. Rico, J.P. Espinós, A.R. González-Elipé, R.G. Palgrave, R.G. Egdell: Nitridation of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Thin Films by Treatment with Ammonia, *Thin Solid Films* **519**, 3587-3595 (2011).
- 8) N. Talebian, M.R. Nilforoushan: Comparative Study of the Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Semiconductor Metal Oxides toward Degradation of Methylene Blue, *Thin Solid Films* **518**, 2210-2215 (2010).
- 9) S.B. Kim, S.L. Brown, S.M. Rossnagel, J. Bruley, M. Copel, M.J.P. Hopstaken, V. Narayanan, M.M. Frank: Oxygen Migration in TiO<sub>2</sub>-Based Higher-k Gate Stacks, *J. Appl. Phys.* **107**, 054102 1-8 (2010).
- 10) P. Chowdhury, H.C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K.S. Rajam, A.R. Chaudhuri, S.B. Krupanidhi: The Structural and Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Thermal Oxidation, *Physica B* **403**, 3718-3723 (2008).
- 11) R. Kawakami, T. Inaoka, S. Minamoto, Y. Kikuhara:

- Analysis of GaN Etching Damage by Capacitively Coupled RF Ar Plasma Exposure, *Thin Solid Films* **516**, 3478-3481 (2008).
- 12) R. Kawakami, K. Tominaga, K. Okada, T. Nouda, T. Inaoka, A. Takeichi, T. Fukudome, K. Murao: Etch Damage Characteristics of TiO<sub>2</sub> Thin Films by Capacitively Coupled RF Ar Plasmas, *Vacuum* **84**, 1393-1397 (2010).
  - 13) R. Kawakami, T. Inaoka, A. Kuwahara, K. Tominaga, Takashi Mukai: Synergy Effect of Particle Radiation and Ultraviolet Radiation from Capacitively Coupled Radio Frequency Argon Plasmas on n-GaN Etching Damage, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6863-6866 (2008).
  - 14) R. Kawakami, M. Niibe, T. Fukudome, A. Takeichi, T. Inaoka, K. Tominaga: Effect of DBD Air Plasma Treatment on TiO<sub>2</sub> Thin Film Surfaces, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 01BE02 1-5 (2011).
  - 15) K. Tominaga, K. Okada, Y. Miyamoto, S. Ohkura, K. Shiraishi, K. Kusaka, T. Hanabusa: Deposition of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Films by Planar Magnetron Sputtering System with Opposed Ti Targets, *e-J Surf. Sci. Nanotech.* **7**, 290-293 (2009).
  - 16) H. Sugai: *Plasma Electronics* (Ohmsha, Tokyo, 2000) p. 115 [in Japanese].
  - 17) C.K. Birdsall: Particle-In-Cell Charged-Particle Simulations, Plus Monte Carlo Collisions with Neutral Atoms, PIC-MCC, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 65-68 (1991).
  - 18) W. Möller, W. Eckstein, J.P. Biersack: Tridyn-Binary Collision Simulation of Atomic Collisions and Dynamic Composition Changes in Solids, *Comput. Phys. Commun.* **51**, 355-368 (1988).
  - 19) Y. Nakamura: IEE Tech. Pap. Electrical Discharge (1989) ED-89-72.
  - 20) V. Vahedi, M. Surendra: A Monte Carlo Collision Model for the Particle-In-Cell Method: Applications to Argon and Oxygen Discharges, *Comput. Phys. Commun.* **87**, 179-198 (1995).
  - 21) A. Manenschijn, W.J. Goedheer: Angular Ion and Neutral Energy Distribution in a Collisional Rf Sheath, *J. Appl. Phys.* **69**, 2923-2930 (1991).
  - 22) NIST Physics Laboratory: <http://physics.nist.gov/>.
  - 23) C.D. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni: Electronic Structure of Defect States in Hydroxylated and Reduced Rutile TiO<sub>2</sub> (110) Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 166803 1-4 (2008).
  - 24) M. Li, C. Li, H. Zhan, J. Xu: Effect of Surface Charge Trapping on Dielectric Barrier Discharge, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 031503 1-3 (2008).
  - 25) M. Chan, F. Lu: Characterization of N-Doped TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Reactive Sputtering Using Air/Ar Mixtures, *Thin Solid Films* **518**, 1369-1372 (2009).
  - 26) N.K. Bibinov, A.A. Fateev, K. Wiesemann, On the Influence of Metastable Reactions on Rotational Temperatures in Dielectric Barrier Discharges in He-N<sub>2</sub> Mixtures, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1819-1826 (2001).
  - 27) J.L. Walsh, F. Iza, N.B. Janson, V.J. Law, M.G. Kong, Three Distinct Modes in a Cold Atmospheric Pressure Plasma Jet, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 075201 1-14 (2010).
  - 28) J. Xu, X. Zhao, Q. Zhao, G. Wang: Preparation and Characterization of Super-Hydrophilic Porous TiO<sub>2</sub> Coating Films, *Mater. Chem. Phys.* **68**, 253-259 (2001).